

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 avril 2003 (03.04.2003)

PCT

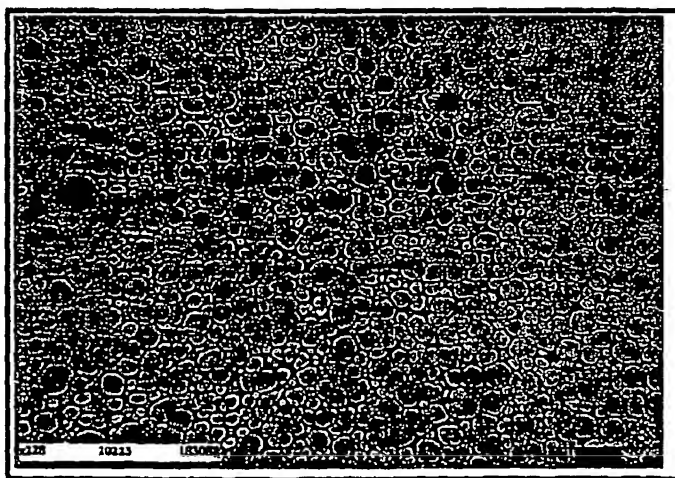
(10) Numéro de publication internationale
WO 03/027340 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C22C 1/04, B22F 3/10, C22C 27/04
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/03229
- (22) Date de dépôt international : 20 septembre 2002 (20.09.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 01/12376 26 septembre 2001 (26.09.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CIME BOCUZE [FR/FR]; Saint Pierre-en-Faucigny, F-74807 La Roche-sur-Foron (FR).
- (72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAHOT, Pascal [FR/FR]; 7, rue du Léman, F-74160 Saint Julien en Genevois (FR). NICOLAS, Guy [FR/FR]; 246, Clos du May, F-74800 Eteaux (FR). VOLTZ, Marc [FR/FR]; Les Fontaines, F-74300 Chatillon/Cluses (FR).
- (74) Mandataire : CABINET CELANIE; 13, route de la Minière, Boîte postale 214, F-78002 Versailles Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HIGH-POWER TUNGSTEN-BASED SINTERED ALLOY

(54) Titre : ALLIAGE BASE TUNGSTENE FRITTE A HAUTE PUISSANCE



(57) Abstract: The invention concerns a material sintered under high-power sintering of tungsten-based alloys capable of containing soluble additive elements in the nickel selected among the group consisting for example of rhenium, molybdenum, tantalum, niobium, and vanadium or a mixture thereof. Said material exhibits after sintering in liquid phase at a temperature of the order of 1500 °C: a two-phase α - γ microstructure completely densified free of porosity or with hardly any porosity whereof the average grain size (L_{α}) is low and a very low contiguity ($C_{\alpha\alpha}$) relative to the size of the tungsten crystals; and a micro-oxide dispersion without loss of ductility properties.

[Suite sur la page suivante]

WO 03/027340 A1

BEST AVAILABLE COPY



DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abbrégé :** L'invention concerne un matériau fritté sous haute puissance de frittage d'alliages base tungstène pouvant contenir des éléments d'addition solubles dans le nickel choisis dans le groupe constitué par exemple par le rhénium, le molybdène, le tantale, le niobium, et le vanadium ou un mélange de ceux-ci. Ce matériau présente après frittage en phase liquide à une température de l'ordre de 1500 °C: - une microstructure biphasée α - γ totalement densifiée exempte de porosité ou à porosité négligeable dont la taille moyenne des grains (L_{α}) est faible et une contiguïté ($C_{\alpha\alpha}$) très faible relativement à la taille des cristaux de tungstène, - et une dispersion de micro-oxydes sans perte de caractéristiques de ductilité.

ALLIAGE BASE TUNGSTENE FRITTE A HAUTE PUISSANCE

Le secteur technique de la présente invention est celui des matériaux frittés d'alliages base tungstène.

5 On entend par alliages base tungstène des alliages renfermant principalement du tungstène associé à du nickel, du fer et du cobalt, ou du nickel et du cobalt, ou du nickel et du cuivre, ou du nickel et du manganèse, ou du nickel et du chrome, ou du nickel et du fer et renfermant des éléments
10 d'addition constitués par du rhénium, du molybdène, du niobium, du vanadium, du tantale ou un mélange de ceux-ci.

Les procédés usuels de fabrication de matériau fritté à partir d'alliages base W-Ni (Fe, Co, Cr, Cu, Mn), pouvant contenir d'autres éléments d'addition tels que le rhénium, le
15 molybdène, consistent en un frittage le plus souvent, en phase liquide, dans des fours à passage en continu ou des fours statiques, avec chauffage par rayonnement, durant un temps de traitement de plusieurs heures. On prépare ainsi industriellement des alliages issus par exemple des systèmes
20 W-Ni-Fe-Co, W-Ni-Co, W-Ni-Cu, W-Ni-Cr ou W-Ni-Mn.

Les cycles de frittage comportent de façon connue trois étapes principales :

- une montée en température de l'ambiante à environ 1450/1600 °C dans des temps de l'ordre de 2 à 5 h,
- 25 - suivi d'un temps de maintien le plus souvent dans la plage 1450/1600 °C, de l'ordre de 15 à 45 minutes pouvant être néanmoins de quelques heures (< 10 h),
- et, en fin de cycle, une phase de refroidissement jusqu'à température ambiante en environ 30 mn à 3 h,
- 30 ceci sous atmosphère réductrice (H₂), voire sous vide.

De tels cycles de température conduisent, lors du frittage du matériau en phase liquide d'alliages base W, à des produits le plus généralement biphasés (cristaux α (w) entourés d'une phase γ), sans porosité, et ayant des propriétés physiques et
35 mécaniques spécifiques dépendantes de la chimie de base et de la microstructure.

Il est bien connu de l'homme de l'art que les procédés faisant appel à des sources d'énergie telles le laser par rayonnement thermique, l'induction électromagnétique, les
40 micro-ondes par effet de champ magnétique permettent d'élever

la température de certains matériaux, avec de fortes puissances thermiques dissipées.

Concernant les moyens de chauffage, de nombreuses publications décrivent la possibilité d'utiliser des moyens
5 de chauffage tels l'induction, les micro-ondes pour fritter des poudres métalliques ou céramiques et notamment les carbures de tungstène.

L'article de MM. HERMEL, KRUMPHOLD, LEITNER publié en 1982 dans la revue High Temperatures - High Pressures (1982 -
10 volume 14, pages 351-356) présente les résultats de frittage par induction de matériaux carbure WC-Co et WC-TiC-Co. Ces travaux ont permis de réduire considérablement le temps de frittage des carbures et de définir des conditions d'élaboration prenant en compte une étape de préchauffage de
15 5 à 15 mn suivie d'un frittage de 2 à 8 mn dans la plage 1520/1590 °C. Ces travaux ont par la suite été étendus aux matériaux base Fer, comme publié par ces mêmes auteurs dans les Proceedings of the Third International School on Sintered Materials de 1984.

20 On peut également se reporter à l'article de M. UYGUR publié en 1985 également dans les « Proceedings of the Third International School on Sintered Materials » (pages 303-322) qui traite aussi de l'élaboration de carbures et de céramiques par induction. Pour les carbures, le domaine de
25 frittage est de 1440/1550 °C pendant 40 à 120 mn. Pour les céramiques, il est de 1150/1800 °C pendant 30 à 60 mn.

Plus récemment en juin 2000, des travaux de l'équipe du Dr AGROWAL de l'université de Pennsylvanie, concernant le frittage par micro-onde, ont été présentés sur Internet (site
30 www.research.psu.edu/iro/html/metalparts.html). Cet article précise que des poudres métalliques telles que le tungstène et le carbure de tungstène peuvent être frittées par micro-onde en 10 à 30 mn. On notera que si ce procédé permet d'obtenir une structure homogène, il conduit toutefois à la
35 présence de fines porosités.

Les différents résultats décrits précédemment montrent donc que des procédés autres que le frittage en four usuel par rayonnement thermique peuvent être utilisés pour

densifier des poudres tout en permettant de réduire le temps de frittage.

Mais on notera que les travaux évoqués ci-dessus et publiés sur l'induction sont essentiellement axés sur les
5 carbures de tungstène et les travaux sur les micro-ondes portent principalement sur des poudres métalliques, avec au bilan de la consolidation une structure non totalement densifiée, et présence de porosités.

De plus, ces procédés n'ont jamais été appliqués aux
10 alliages base tungstène avec élaboration en phase liquide car l'homme du métier était enclin à penser que ce procédé permettait d'obtenir des résultats au mieux équivalents à ceux obtenus avec les procédés classiques. De plus, les alliages base tungstène ne représentent qu'une très faible
15 part du marché du tungstène bien que ceux-ci présentent des performances très intéressantes.

C'est pourquoi le demandeur a étudié l'application de cette technologie pour des matériaux en phase liquide avec pour objectif de réduire les temps de frittage et de
20 minimiser les déformations de produits, du fait de la phase liquide. On a donc étudié les différentes techniques et moyens de chauffage à haute puissance permettant de délivrer de fortes énergies dans un temps court, tel que le laser, l'induction, les micro-ondes. On entend par haute puissance
25 un chauffage permettant d'atteindre une température de l'ordre de 1500 °C en un temps très bref inférieur par exemple à 30 mn.

Cela étant, ces techniques une fois appliquées au frittage d'alliages de tungstène, on a constaté que moyennant
30 des puissances critiques, des microstructures tout à fait originales étaient obtenues, pouvant être accompagnées de niveaux de caractéristiques mécaniques jusqu'alors non atteintes pour de tels alliages en phase liquide.

Le but de l'invention est donc de proposer un matériau
35 fritté et un procédé d'élaboration mettant en œuvre des conditions de frittage haute puissance permettant de fritter dans des temps courts des alliages base tungstène et

d'obtenir un matériau totalement densifié, tel qu'au terme d'un frittage conventionnel par rayonnement thermique.

Un autre but de la présente invention est d'obtenir complémentaiement, à partir de puissances de chauffage
5 particulières, des alliages base tungstène qui au bilan du cycle de frittage présentent des microstructures à faible taille de grains et à très faible contiguïté entre cristaux de tungstène.

L'invention a donc pour objet un matériau fritté sous
10 haute puissance de frittage d'alliages base tungstène pouvant contenir des éléments d'addition solubles dans le nickel choisis dans le groupe constitué par exemple par le rhénium, le molybdène, le tantale, le niobium, et le vanadium ou un mélange de ceux-ci, caractérisé en ce qu'il présente après
15 frittage en phase liquide à une température de l'ordre de 1500 °C :

- une microstructure biphasée α - γ totalement densifiée exempte de porosité ou à porosité négligeable dont la taille moyenne des grains (L_α) est faible et une contiguïté ($C_{\alpha\alpha}$)
20 très faible relativement à la taille des cristaux de tungstène

- et une dispersion de micro-oxydes sans perte de caractéristiques de ductilité.

Avantageusement, le pourcentage en masse du tungstène est
25 compris entre 85 et 97% et préférentiellement entre 90,5 et 93,5%.

Avantageusement encore, le matériau présente la composition suivante : 93% de tungstène, 4,05% de nickel, 1% de fer et 1,95% de cobalt, avec une densité relative de 100%.

30 Avantageusement encore, le matériau présente la composition suivante : 91% de tungstène, 6,2% de nickel, 0,3% de fer et 2,5% de cobalt, avec une densité relative de 100%.

Avantageusement encore, le matériau présente la composition suivante : 91% de tungstène, 6% de nickel et 3%
35 de cobalt, avec une densité relative de 100%.

Avantageusement encore, le matériau présente la composition suivante : 92,95% de tungstène, 5% de nickel, 2%

de cuivre et 0,05% de manganèse, avec une densité relative de 100%.

L'invention concerne également un procédé d'élaboration d'un matériau d'alliages base tungstène selon l'une
5 quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise un mélange des poudres de métaux que l'on comprime à une pression de l'ordre $2 \cdot 10^8$ Pa, puis le frittage haute puissance en phase liquide à une température de chauffage de l'ordre de 1500 °C, pendant un temps de montée à
10 ladite température inférieur à 15 mn, une puissance de chauffage de montée en palier supérieure à 100 °C/mn pendant un temps de maintien inférieur à 15 mn, pour obtenir une densification totale et une structure sans porosité selon un cycle total inférieur à 25 mn.

15 Avantageusement, la puissance de chauffage est obtenue par induction sous gaz neutre, tel l'azote ou l'argon.

Préalablement au frittage, on réalise une désoxydation sous H_2 à $T > 1300$ °C pour obtenir après frittage une densification totale accompagnée d'une structure sans
20 dispersion d'oxyde.

L'invention concerne également l'application du matériau fritté selon l'invention à la fabrication de pénétrateurs pour munitions ou de portes outils.

De manière remarquable, l'invention conduit, tout
25 particulièrement avec les alliages issus des systèmes W-Ni-Fe-Co et W-Ni-Co, à des matériaux dont les propriétés mécaniques présenteront un compromis résistance-ductilité supérieur à ceux issus des conditions de frittage conventionnel.

30 L'invention permet d'obtenir des matériaux base tungstène, le plus usuellement de densité supérieure à environ 16 à 18,5 g/cm³, qui ont pour particularité :

- d'être frittés à partir d'une puissance de chauffage très élevée, avec un temps de cycle total inférieur à 25 mn
35 et un temps de frittage en phase liquide inférieur à 10 mn,
- conduisant à une microstructure totalement densifiée, le plus généralement sans porosité,

- permettant l'obtention de microstructures à faible taille de grains ($L\alpha \leq 12 \mu\text{m}$),

- permettant d'élaborer des alliages base tungstène biphasés avec frittage sous gaz neutre, non réducteur, tel l'azote ou l'argon, conduisant à une dispersion de micro-oxydes sans perte des caractéristiques de ductilité,

- permettant l'obtention de structure sans micro-oxyde, sous réserve d'un traitement de désoxydation préalable sous H_2 à une température sensiblement supérieure 1100 °C,

10 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture du complément de description qui va suivre des modes de réalisation de configurations types, donnés à titre d'exemple, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

15 - la figure 1 représente une micrographie des microstructures d'un premier matériau base tungstène fritté selon l'art antérieur, à savoir de manière conventionnelle,

- les figures 2 et 3 représentent des micrographies des microstructures du premier matériau base tungstène fritté

20 selon l'invention,

- la figure 4 représente une micrographie des microstructures d'un second matériau base tungstène fritté selon l'art antérieur de manière conventionnelle,

- les figures 5 et 6 représentent des micrographies des

25 microstructures du second matériau base tungstène fritté selon l'invention,

- la figure 7 représente une micrographie des microstructures d'un troisième matériau base tungstène fritté selon l'art antérieur de manière conventionnelle,

30 - les figures 8 et 9 représentent des micrographies des microstructures du troisième matériau base tungstène fritté selon l'invention,

- la figure 10 représente une micrographie des microstructures d'un quatrième matériau base tungstène fritté

35 selon l'art antérieur de manière conventionnelle,

- les figures 11 et 12 représentent des micrographies des microstructures du quatrième matériau base tungstène fritté selon l'invention,

- les figures 13 à 17 illustrent les caractéristiques associées à de telles structures tant d'un point de vue morphologique que mécanique.

A noter que la contribution de ces nouveaux états structuraux est analysée après frittage et après une opération de corroyage et traitement thermique qui sont les états standards d'élaboration de tels matériaux.

Pour mettre en lumière les matériaux et le procédé selon l'invention, on a réalisé un ensemble de matériaux base tungstène à partir de mélanges de poudre standards, la poudre de tungstène pouvant être micronique (2-6 μm) ou submicronique ($< 1 \mu\text{m}$), relativement à trois types d'alliages le plus usuellement utilisés : W-Ni-Fe-Co, W-Ni-Co et W-Ni-Cu-Mn.

Avant frittage, on comprime des cylindres de diamètre compris entre 10 et 23 mm, pour des longueurs comprises entre 80 et 210 mm à $2 \cdot 10^8$ Pa. Ces cylindres sont ensuite introduits dans un four et soumis à l'opération de frittage telle que décrite ci-après.

A noter que le frittage par interaction LASER s'étant avéré peu adapté à une consolidation volumique, on a donc procédé à des essais par induction électromagnétique, sous atmosphère neutre et/ou faiblement réductrice, principalement à base d'azote pour des questions de coût.

Pour chaque configuration d'alliage, les cycles de frittage à haute puissance ont été réalisés à partir de comprimés d'une part et de comprimés désoxydés par traitement sous hydrogène d'autre part.

Pour les alliages W-Ni-Fe-Co et W-Ni-Co, on adopte un palier à 700 °C de 2 h et un palier à 1420 °C de 20 mn.

Pour les alliages W-Ni-Cu-Mn, on adopte un palier à 700 °C de 2 h, puis un palier à 1350 °C de 20 mn.

Exemple 1

On prépare un barreau à partir de l'alliage W-Ni-Fe-Co présentant la composition en masse suivante : tungstène 93%, nickel 4,05%, fer 1% et cobalt 1,95% que l'on soumet à l'opération de frittage selon l'invention :

- densité : 17,6

- géométrie : cylindre \varnothing 10, L = 90 mm,
- compression : 2.10^8 Pa,
- frittage par induction sous N_2 ,
 - temps de montée à T max 1500 °C : <5 mn,
 - 5 → vitesse de montée en température : $\delta T / \delta t \sim 300$ °C/mn,
 - temps de palier à 1500 °C : 3 mn (temps de frittage en phase liquide : < 3 mn30 s),

On obtient les caractéristiques suivantes :

- densité relative : 100 % (d théorique : 17,79)
- 10 - porosité : aucune.

Sur le plan microstructure, on constate :

- sur la figure 1, on voit qu'un barreau ayant la même composition mais fritté selon l'art antérieur présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=84,8\%$, $L\alpha=20,1$ μm ,
15 $C\alpha\alpha(\%)=22,3\%$, $\lambda\gamma=3,6$ μm .

- sur la figure 2, qui représente la micrographie du matériau sans traitement préalable de réduction, le matériau suivant l'invention et selon l'exemple 1 présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=82\%$, $L\alpha=9,6$ μm , $C\alpha\alpha(\%)=20,2\%$,
20 $\lambda\gamma=2,0$ μm .

- sur la figure 3, qui représente la micrographie du matériau avec traitement de réduction, le matériau selon l'exemple 1 présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=82,4\%$, $L\alpha=9,2$ μm , $C\alpha\alpha(\%)=18,2\%$, $\lambda\gamma=2,0$ μm .

- 25 On note donc qu'avec ou sans traitement préalable de réduction, l'ensemble des paramètres de morphologie présente des valeurs plus faibles et avec une réduction de la contiguïté $C\alpha\alpha$ encore plus faible.

Le procédé selon l'invention permet donc de réduire
30 l'ensemble des caractéristiques de morphologie des matériaux ainsi frittés.

Exemple 2

On prépare selon l'invention un barreau d'alliage W-Ni-Fe-Co (91, 6,2, 0,3, 2,5 %) présentant une densité de 17,1 en
35 procédant en phase liquide selon l'invention comme expliqué précédemment :

- géométrie : cylindre \varnothing 10, L = 90,
- compression : 2.10^8 Pa,

- frittage par induction sous N_2 en phase liquide :
 - temps de montée à T_{\max} 1500 °C : < 5 mn,
 - vitesse de montée en température $\delta T/\delta t \sim 400$ °C/mn,
 - temps de palier à 1500 °C : 3 mn (temps de frittage en phase liquide : < 3 mn 30 s).

5

On obtient les résultats suivants :

- densité relative : 100 % (d théorique = 17,45)
- porosités : aucune

Sur le plan microstructure, on constate :

- sur la figure 4, on voit qu'un barreau ayant la même composition mais traité selon l'art antérieur présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=80,2\%$, $L\alpha=20,0$ μm , $C\alpha\alpha(\%)=15\%$, $\lambda\gamma=4,9$ μm .

- sur la figure 5, qui représente la micrographie sans traitement de réduction, le matériau conforme à l'invention selon l'exemple 2 présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=79,5\%$, $L\alpha=9,9$ μm , $C\alpha/\alpha=14\%$, $\lambda\gamma=2,6$ μm .

- sur la figure 3, qui représente la micrographie avec traitement de réduction, le matériau conforme à l'invention selon l'exemple 2 présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=78,5\%$, $L\alpha=8,6$ μm , $C\alpha\alpha(\%)=13,5\%$, $\lambda\gamma=2,4$ μm .

On note donc qu'avec ou sans traitement préalable de réduction, l'ensemble des paramètres de morphologie présente des valeurs plus faibles et avec une réduction de la contiguïté $C\alpha\alpha$ encore plus faible.

Le procédé selon l'invention permet donc de réduire l'ensemble des caractéristiques de morphologie des matériaux ainsi frittés.

Exemple 3

- On prépare suivant l'invention un barreau d'alliage W-Ni-Co (91/6/3%) de densité 17,5 en procédant en phase liquide selon l'invention comme expliqué précédemment selon les caractéristiques suivantes :

- géométrie : cylindre \varnothing 10 mm, $L = 90$ mm,
- compression : $2 \cdot 10^8$ Pa,
- frittage par induction sous N_2 :
 - temps de montée à T_{\max} 1500 °C : < 7 mn,
 - vitesse de montée en température $\delta T/\delta t \sim 300$ °C/mn

→ temps de palier à 1530 °C : 3 mn (temps de frittage en phase liquide : < 3 mn30 s)

- densité relative : 100 % (d théorique = 17,45)
- porosité : aucune

5 Sur le plan microstructure, on constate :

- sur la figure 7, on voit qu'un barreau de même composition mais traité selon l'art antérieur présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=78\%$, $L\alpha=19\text{ }\mu\text{m}$, $C\alpha(\%)=17,8\%$, $\lambda\gamma=5,4\text{ }\mu\text{m}$.

10 - sur la figure 8, qui représente la micrographie sans réduction, le matériau conforme à l'invention selon l'exemple 3 présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=76,7\%$, $L\alpha=8,2\text{ }\mu\text{m}$, $C\alpha(\%)=11,3\%$, $\lambda\gamma=2,5\text{ }\mu\text{m}$.

- sur la figure 9, qui représente la micrographie avec
15 réduction, le matériau conforme à l'invention selon l'exemple 3 présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=78,7\%$, $L\alpha=8,2\text{ }\mu\text{m}$, $C\alpha(\%)=12,2\%$, $\lambda\gamma=2,2\text{ }\mu\text{m}$.

On note donc qu'avec ou sans traitement préalable de réduction, l'ensemble des paramètres de morphologie présente
20 des valeurs plus faibles et avec une réduction de la contiguité $C\alpha$ encore plus faible.

Le procédé selon l'invention permet donc de réduire l'ensemble des caractéristiques de morphologie des matériaux ainsi frittés.

25 Exemple 4

On prépare un barreau d'alliage W-Ni-Cu-Mn (92,95, 5, 2, 0,05 %) densité 17,6 en procédant en phase liquide selon l'invention comme expliqué précédemment selon les caractéristiques suivantes :

- 30 - géométrie : cylindre $\varnothing 21\text{ mm}$, $L = 200\text{ mm}$,
- compression : 2.10^8 Pa ,
- frittage par induction sous N_2 :
→ temps de montée à T max 1450 °C : <6 mn,
→ vitesse de montée en température $\delta T/\delta t \sim 420\text{ }^\circ\text{C/mn}$
35 → temps de palier à 1450 °C : 3 mn (temps de frittage en phase liquide : < 3 mn30 s)
- densité relative : 100 % (d théorique = 17,85),
- porosité : quelques-unes

Sur le plan microstructure, on constate :

- sur la figure 10, on voit qu'un barreau de même composition mais traité selon l'art antérieur présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=84,7\%$, $L\alpha=19,2 \mu\text{m}$, $C\alpha(\%)=20,1\%$, $\lambda\gamma=3,5 \mu\text{m}$.

- sur la figure 11, qui représente la micrographie sans traitement de réduction, le matériau conforme à l'invention selon l'exemple 4 présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=85,8\%$, $L\alpha=10,6 \mu\text{m}$, $C\alpha(\%)=22,7\%$, $\lambda\gamma=1,8 \mu\text{m}$.

- sur la figure 12, qui représente la micrographie avec traitement de réduction, le matériau conforme à l'invention selon l'exemple 4 présente les caractéristiques suivantes : $V\alpha=85,3\%$, $L\alpha=10,8 \mu\text{m}$, $C\alpha(\%)=21,3\%$, $\lambda\gamma=1,9 \mu\text{m}$.

Les porosités sont de taille moyenne de $10 \mu\text{m}$ dans tous les cas.

On notera que $V\alpha$ croît par sublimation de phase liquide base nickel-cuivre et que $L\alpha$ décroît à contiguïté $C\alpha$ proche.

Pour les quatre compositions chimiques d'alliages base W, données à titre d'exemples, en prenant en compte les éléments d'alliage Ni, Fe, Cu, Co, Mn les plus couramment utilisés, on obtient :

1) Des matériaux densifiés sous atmosphère neutre, non réductrice, dans un temps de frittage total inférieur à 10 minutes ; ceci est à comparer aux temps de cycle moyens de 2 à 10 h réalisés en conditions usuelles, sous hydrogène.

2) Des matériaux à microstructures homogènes, sans aucune porosité pour les alliages des systèmes W-Ni-Fe-Co et W-Ni-Co, avec une dispersion de micro-oxydes si aucun traitement de réduction n'a été pratiqué au préalable.

A noter que les alliages du système W-Ni-Cu-Mn tendent à se solidifier avec présence de porosités.

3) Des matériaux dont la microstructure se caractérise par une taille moyenne de nodules de phase $\alpha(w)$ comprise entre 8 et $12 \mu\text{m}$, à comparer aux 20 à $25 \mu\text{m}$ usuellement obtenus.

4) Des matériaux dont la microstructure se caractérise d'une façon générale par une morphologie tout à fait originale telle que visible sur la figure 13.

En effet, le principe de frittage des alliages de tungstène W-Ni-Fe-Co, W-Ni-Co et W-Ni-Cu-Mn repose sur le mûrissement par nodulisation de la phase $\alpha(w)$ dans un liquide Ni, Fe, Co, W ou Ni, Cu, Mn, W à la température maximale de frittage, conduisant après refroidissement à une microstructure biphasée α - γ .

On va maintenant illustrer les relations morphologie/caractéristiques mécaniques par essai de traction et résilience à partir de quatre alliages précédents réalisés avec la même composition, un alliage intitulé FP préparé selon les procédés classiques longue durée, un alliage intitulé Préf+Ind préparé selon le procédé selon l'invention mais dont le frittage est réalisé en milieu réducteur et un alliage intitulé Ind préparé selon le procédé haute puissance selon l'invention.

En se référant à cette figure 13, qui illustre la variation de la microstructure en fonction du procédé de frittage, on a représenté la variation de $V\alpha(\%)$, de $L\alpha(\mu m)$, de $C\alpha\alpha(\%)$ et de $\lambda\gamma(\mu m)$ en fonction de la nuance de l'alliage. La courbe (a) correspond aux compositions selon les exemples 1 à 4 traités de manière conventionnelle, la courbe (b) correspond aux mêmes compositions mais traitées selon l'invention avec une phase de préfrittage et la courbe (c) correspond aux mêmes compositions mais traitées selon l'invention sans préfrittage. La teneur en tungstène de la phase γ qui entoure la phase nodulaire $\alpha(w)$ dépend de la composition de l'alliage. On constate que plus sa capacité à dissoudre du tungstène est grande, plus le volume ($V\alpha\%$) de phase α est petit et plus le libre parcours moyen ($\lambda\gamma$) de cette phase γ est grand.

Par contre, dès lors que le frittage est réalisé par haute puissance selon l'invention (courbe c), on constate que l'ensemble des paramètres décrivant la microstructure présente des valeurs plus faibles :

- le volume de phase α ($V\alpha\%$) est diminué,
- la taille des nodules $\alpha(L\alpha)$ et le libre parcours moyen de la phase γ ($\lambda\gamma$) sont très largement diminués,
- la contiguité ($C\alpha\alpha$) est également diminuée.

De plus comme le montre la courbe I selon la figure 14, qui illustre la variation de la taille du nodule $L\alpha(W)$ de l'alliage W-Ni-Fe-Co de l'exemple 2 en fonction de la contiguité $C\alpha\alpha$ pour un procédé de frittage donné, une telle
5 relation entre la taille ($L\alpha$) des nodules α et leur probabilité de contact $C\alpha\alpha(\%)$ ne correspond en aucun cas à la corrélation usuelle entre ces paramètres illustrée par la courbe II du même alliage traité conventionnellement. En effet, à puissance de frittage usuelle, lorsque la taille des
10 nodules $\alpha(L\alpha)$ décroît, la probabilité de contact $C\alpha\alpha(\%)$ croît fortement.

En condition de haute puissance de frittage selon l'invention, cette croissance de la probabilité de contact $C\alpha\alpha(\%)$ est en fait bien plus faible (~3,5 fois moindre).

15 Ainsi, comme l'indique l'exemple traité sur cette figure 14, pour une même taille de nodules ($L\alpha$), d'environ 10 μm , l'une issue d'un frittage conventionnel (courbe II), et l'autre d'un frittage haute puissance selon l'invention (courbe I), la contiguité de la microstructure provenant du
20 frittage à haute puissance est réduite sensiblement par un facteur de l'ordre de 2 (12,3% par rapport à 24,5%).

La figure 15 illustre l'effet de la variation de la densité du matériau de l'alliage selon l'exemple 2, par augmentation de la proportion de tungstène pour un alliage
25 traité conventionnellement (courbe a) et pour un alliage traité selon l'invention (courbe b).

Comme le montre alors la figure 15 qui illustre les variations de $V\alpha(\%)$, de $L\alpha$ et de $C\alpha\alpha(\%)$ en fonction de cette densité, à procédé de frittage donné pour un alliage W-Ni-Fe-
30 Co, on notera que cet effet du frittage à haute puissance selon l'invention sur les paramètres morphologiques de la microstructure se généralisent avec la densité de l'alliage qui elle dépend de la teneur en tungstène initiale de l'alliage.

35 D'un point de vue propriétés mécaniques des alliages selon l'invention à l'état fritté telles que mesurées par traction ou par choc (essai Charpy), ces variations de morphologies conduisent à des compromis de caractéristiques

particulièrement intéressants, au moins pour les alliages W-Ni-Fe-Co et W-Ni-Co qui permettent d'accéder à des consolidations sans porosité.

La courbe (a) de la figure 16 correspond aux compositions selon les exemples 1 à 4 traités de manière conventionnelle, la courbe (b) correspond aux mêmes compositions mais traitées selon l'invention avec une phase de préfrittage et la courbe (c) correspond aux mêmes compositions mais traitées selon l'invention sans préfrittage.

Sur cette figure 16, qui illustre la variation des caractéristiques mécaniques à l'état après frittage en fonction du procédé de frittage pour les alliages W-Ni-Fe-Co et W-Ni-Cu-Mn, on a représenté les variations de R_p , de R_m , de $A(\%)$ et de $K(J/cm^2)$ en fonction de la nuance d'alliage et suivant les trois types de frittage évoqués précédemment, conventionnel, selon l'invention avec traitement de réduction et selon l'invention sans traitement de réduction. Dans un état post frittage, après traitement thermique usuel de type recuit, les caractéristiques enregistrées montrent que :

a. Pour une même composition d'alliage, il est possible d'accroître les niveaux de résistance en traction (R_p , R_m), sans perte importante des niveaux de ductilité aussi bien en traction ($A\%$) qu'en choc (K), et ce malgré la présence de micro oxydes. Par les procédés conventionnels, de tels accroissements de résistance impliqueraient de procéder à un corroyage du matériau.

b. Pour un même alliage et des niveaux de haute puissance de frittage identiques, les compromis de résistance - ductilité les plus élevés sont obtenus avec les configurations ayant subi un traitement de désoxydation préalable.

Cela étant, pour les produits faisant l'objet de sollicitations mécaniques importantes tels que pour exemple les portes outils, allonges porte meules, les pénétrateurs pour munitions cinétiques, des niveaux de résistance mécaniques élevés sont recherchés et obtenus par corroyage et traitement de revenu.

Sur la figure 17, la courbe III représente un traitement par frittage conventionnel, la courbe IV un frittage selon l'invention et la courbe V un frittage selon l'invention à une puissance double.

5 La figure 17 illustre les variations des caractéristiques mécaniques à l'état corroyé revenu en fonction de la puissance de chauffage au frittage pour le système d'alliages W-Ni-Fe-Co, et elle montre à cet égard ce qu'un frittage préalable à haute puissance apporte. Ainsi dans l'exemple
10 traité avec les trois alliages suivant les exemples 1 à 3 pris pour référence, à partir d'un frittage direct sans traitement de désoxydation préalable (courbes IV et V), il est mis en évidence qu'en fonction de trois valeurs de puissance de frittage apportées ($\delta T/\delta t$) :

15 a. les caractéristiques de résistance en traction (R_p et R_m) croissent lorsque la puissance de frittage délivrée croît.

b. les caractéristiques de ductilité ($A\%$ et K) croissent également, conjointement à la résistance, ce qui
20 est un comportement inusité.

c. de plus, l'effet reste acquis même lorsque le taux de corroyage du matériau augmente qui correspond au point 3bis des courbes ce qui démontre sans équivoque l'effet supplémentaire apporté par l'invention.

25 En résumé, un frittage à haute puissance appliqué à des matériaux issus des systèmes d'alliages W-Ni-Cu, W-Ni-Co et W-Ni-Fe-Co pouvant contenir tout autre élément d'alliage capable d'être solubilisé dans le nickel, tels que le manganèse, le rhénium, le molybdène, le chrome, le tantale,
30 le vanadium ou le niobium permet :

- de réduire de façon considérable les temps de frittage usuel,

- d'atteindre une densification totale avec une structure sans porosité, pour les alliages du système W-Ni-
35 Fe-Co et W-Ni-Co, mais avec de faibles porosités pour les alliages du système W-Ni-Cu, ce qui est classique,

- de procéder à un frittage sous atmosphère neutre d'argon ou d'azote non réductrice, avec pour conséquence la

présence d'une fine dispersion d'oxydes. Celle-ci est absente si un traitement thermique de désoxydation est préalablement pratiqué avant frittage,

5 - d'obtenir des matériaux avec une microstructure tout à fait originale pour laquelle non seulement la quantité et la taille des nodules ($L\alpha$) de phase α sont réduites, mais également leur contiguïté ($C\alpha\alpha$),

10 - d'atteindre des compromis de caractéristiques en résistance et ductilité (traction, choc) supérieurs à ceux obtenus par frittage conventionnel ; ceci d'autant plus que la puissance est élevée et que le matériau a été corroyé et traité thermiquement, après frittage.

On notera qu'il est connu que les alliages de tungstène base nickel-cuivre présentent des porosités. Celles-ci sont
15 liées à des mécanismes complexes de réactivité chimique-dissolution locale du squelette tungstène lors du passage à l'état liquide de la phase nickel cuivre en cours de frittage et à des compétitions entre la variation de la viscosité de la phase liquide et la pression hydrostatique locale de ce
20 liquide lors de son passage à l'état solide en fin de frittage.

REVENDICATIONS

1. Matériau fritté sous haute puissance de frittage d'alliages base tungstène pouvant contenir des éléments d'addition solubles dans le nickel choisis dans le groupe
5 constitué par exemple par le rhénium, le molybdène, le tantale, le niobium, et le vanadium ou un mélange de ceux-ci, caractérisé en ce qu'il présente après frittage en phase liquide à une température de l'ordre de 1500 °C :

- une microstructure biphasée α - γ totalement densifiée
10 exempte de porosité ou à porosité négligeable dont la taille moyenne des grains (L_α) est faible et une contiguïté ($C_{\alpha\alpha}$) très faible relativement à la taille des cristaux de tungstène

- et une dispersion de micro-oxydes sans perte de
15 caractéristiques de ductilité.

2. Matériau fritté selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pourcentage en masse du tungstène est compris entre 85 et 97% et préférentiellement entre 90,5 et 93,5%.

3. Matériau fritté selon la revendication 1 ou 2,
20 caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante : 93% de tungstène, 4,05% de nickel, 1% de fer et 1,95% de cobalt, avec une densité relative de 100%.

4. Matériau fritté selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante :
25 91% de tungstène, 6,2% de nickel, 0,3% de fer et 2,5% de cobalt, avec une densité relative de 100%.

5. Matériau fritté selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante : 91% de tungstène, 6% de nickel et 3% de cobalt, avec une
30 densité relative de 100%.

6. Matériau fritté selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante : 92,95% de tungstène, 5% de nickel, 2% de cuivre et 0,05% de manganèse, avec une densité relative de 100%.

35 7. Procédé d'élaboration d'un matériau d'alliages base tungstène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise un mélange des poudres de métaux que l'on comprime à une pression de l'ordre

2.10⁸ Pa, puis le frittage haute puissance en phase liquide à une température de chauffage de l'ordre de 1500 °C, pendant un temps de montée à ladite température inférieur à 15 mn, et à une puissance de chauffage de montée en palier supérieure à 5 100 °C/mn pendant un temps de maintien inférieur à 15 mn, pour obtenir une densification totale et une structure sans porosité selon un cycle total inférieur à 25 mn.

8. Procédé d'élaboration d'un matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que la puissance de 10 chauffage est obtenue par induction sous gaz neutre, tel l'azote ou l'argon.

9. Procédé d'élaboration d'un matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que préalablement au frittage on réalise une désoxydation sous H₂ à une 15 température sensiblement supérieure à 1 100 °C pour obtenir une densification totale et une structure sans dispersion d'oxyde.

10. Application du matériau fritté selon l'une des revendications 1 à 6 et du matériau obtenu par le procédé 20 selon les revendications 7 à 9 à la fabrication de pénétrateurs pour munitions ou de portes outils.

FIG. 1

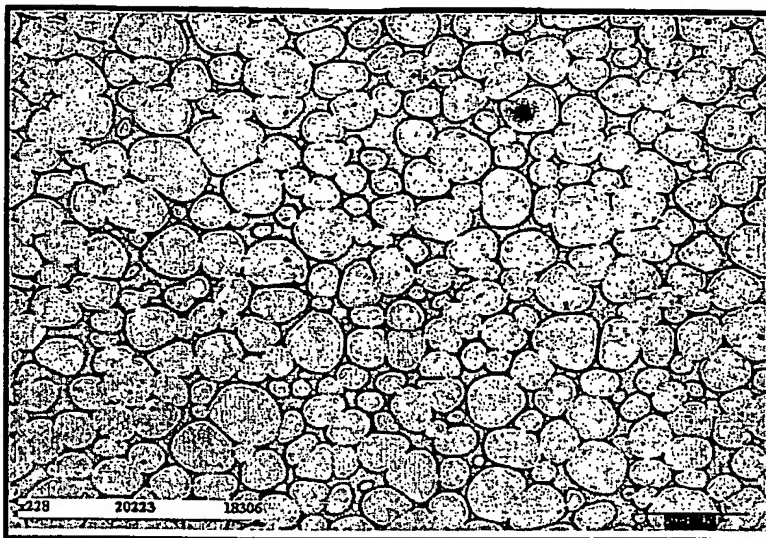


FIG. 2

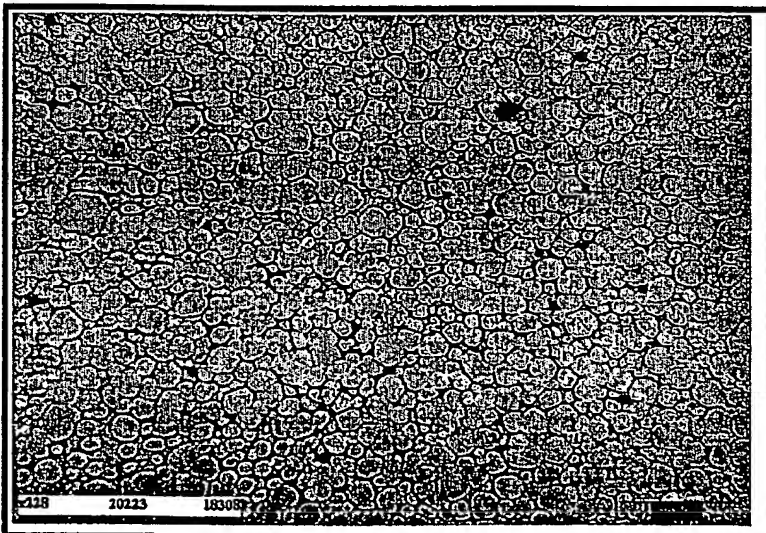


FIG. 3

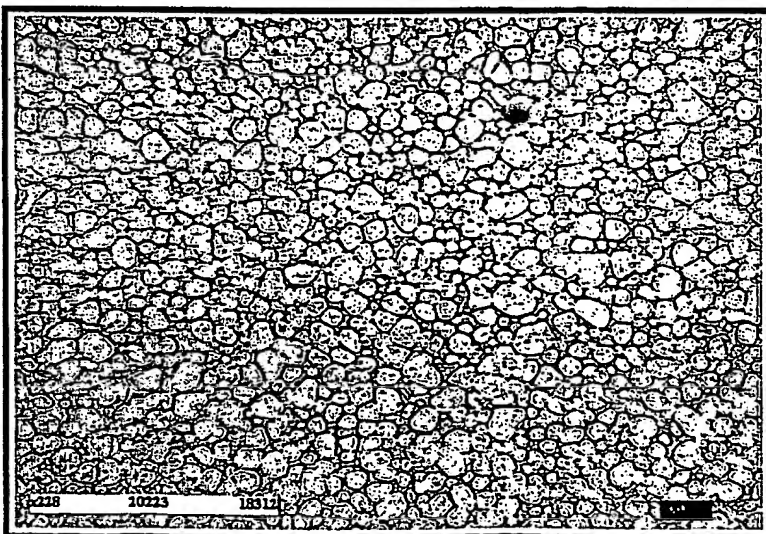


FIG. 4

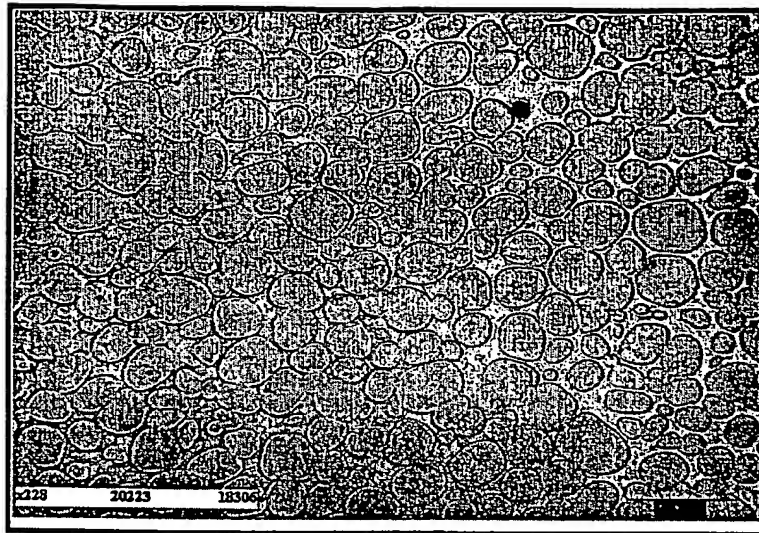


FIG. 5

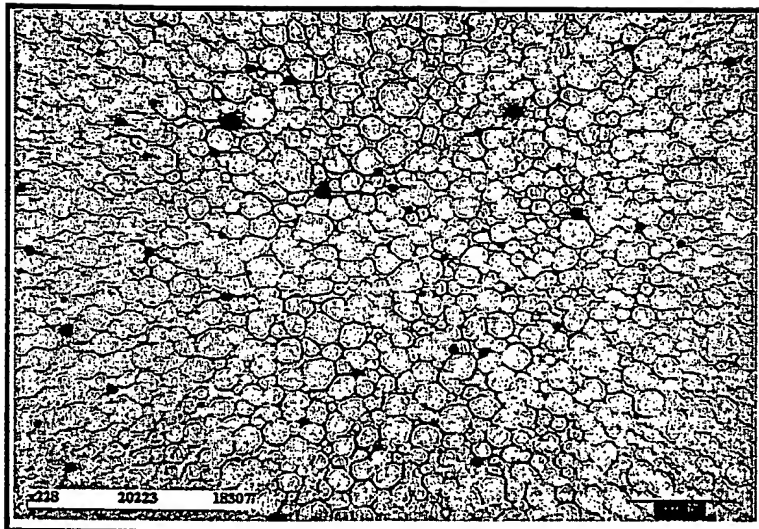


FIG. 6

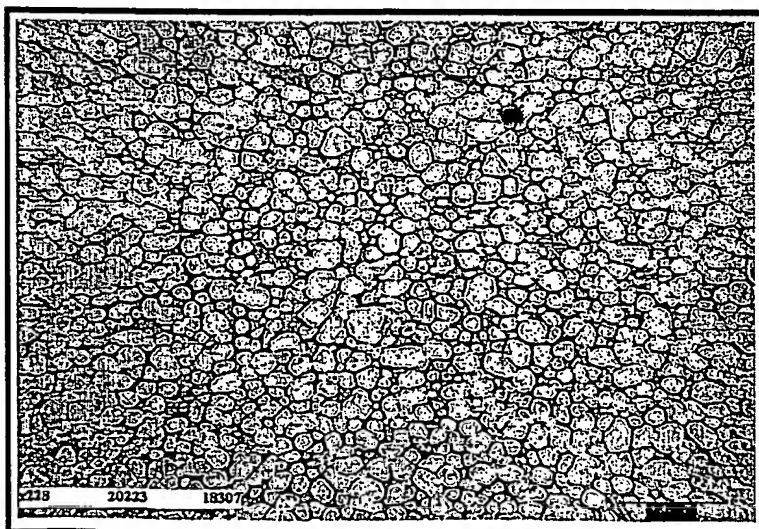


FIG. 7

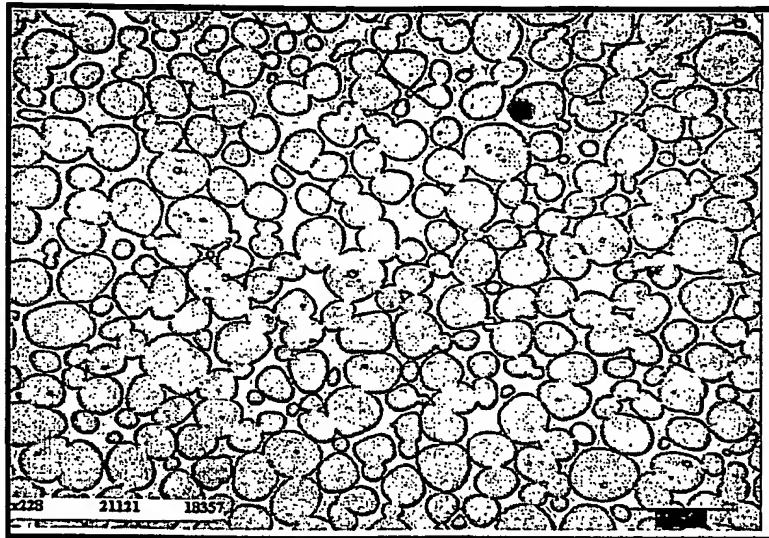


FIG. 8

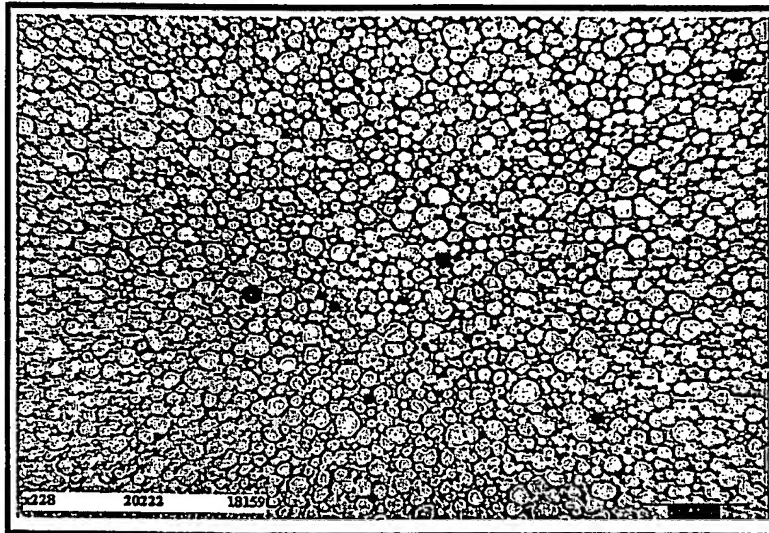


FIG. 9

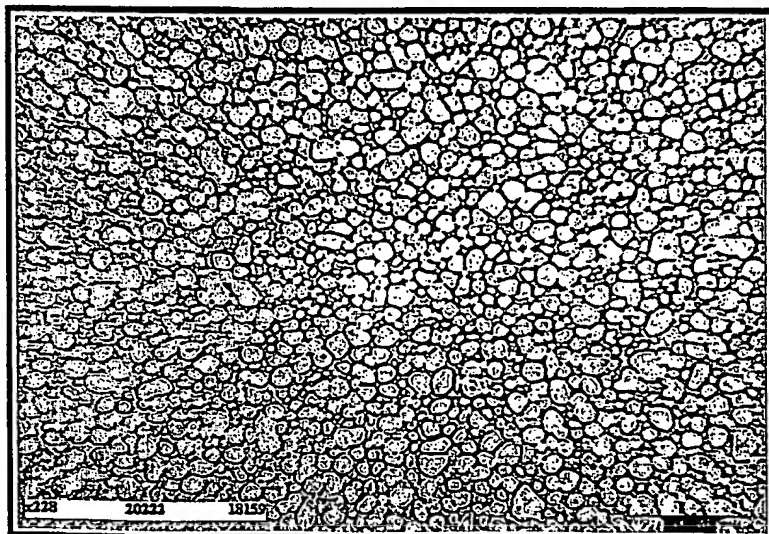


FIG. 10

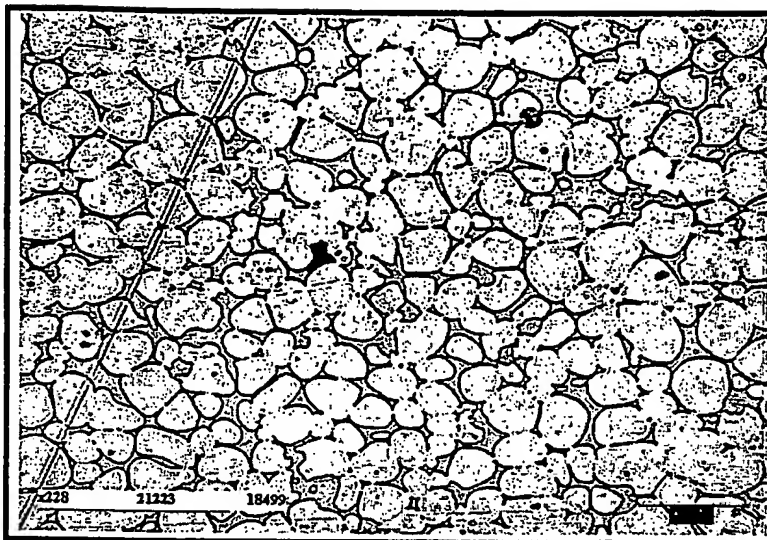


FIG. 11

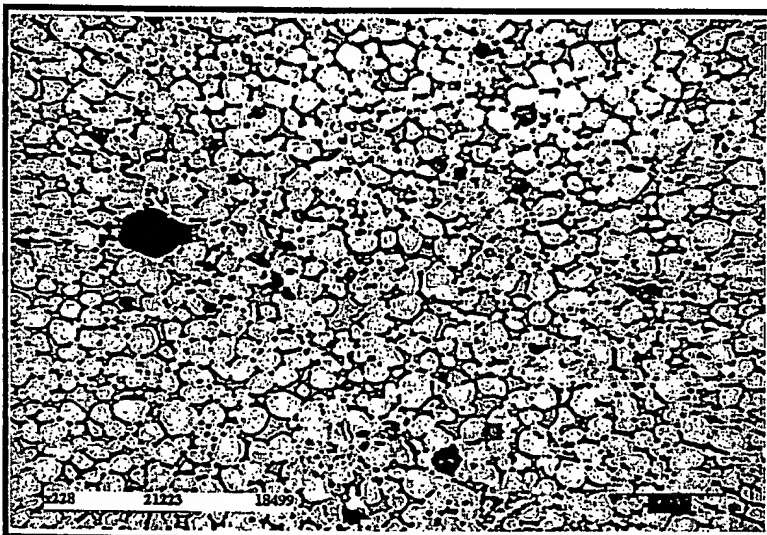


FIG. 12

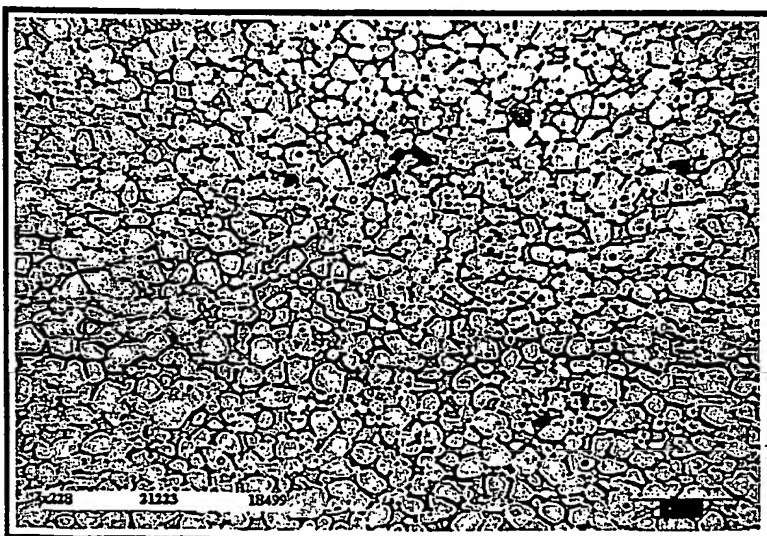


FIG. 13

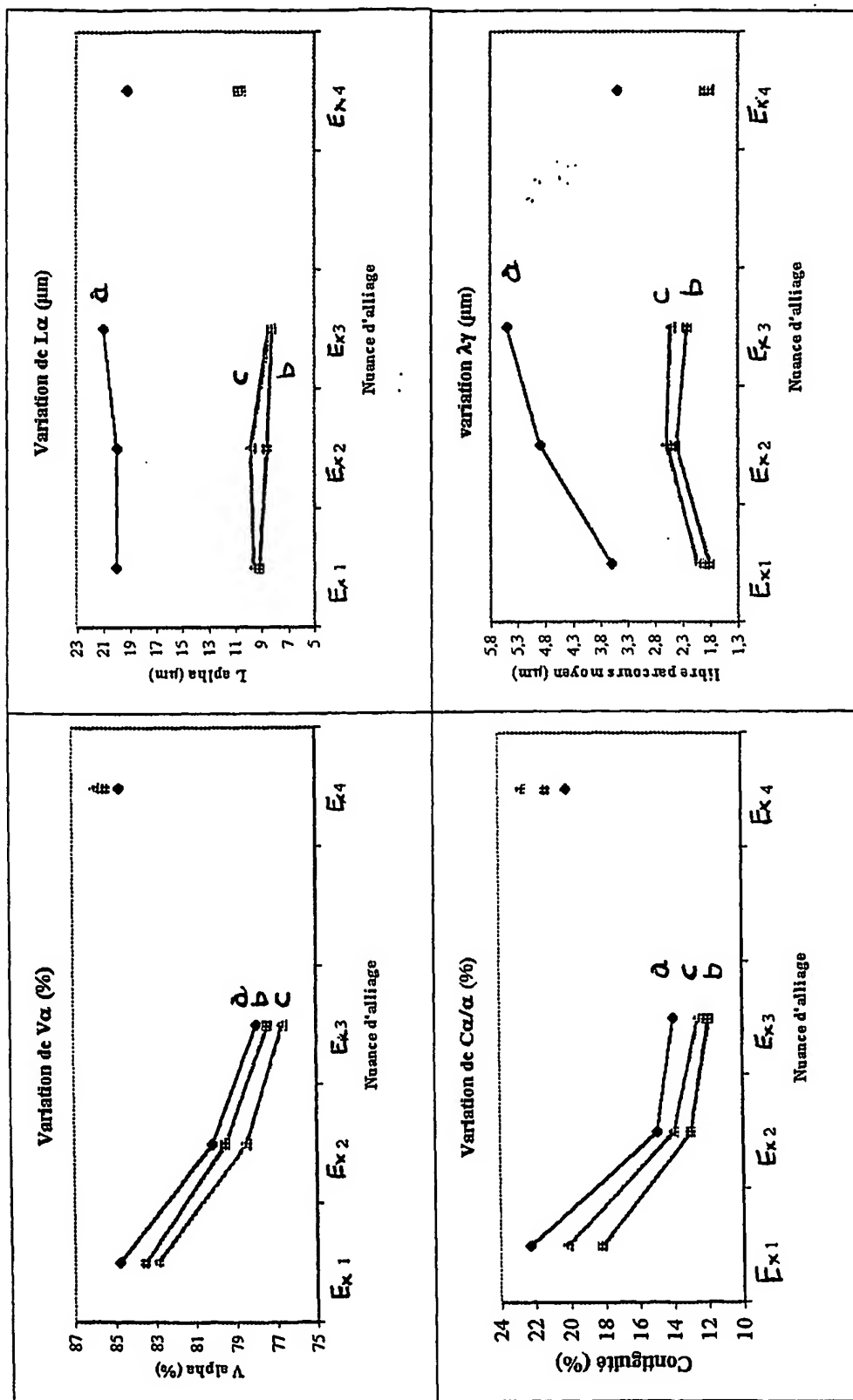


FIG.14

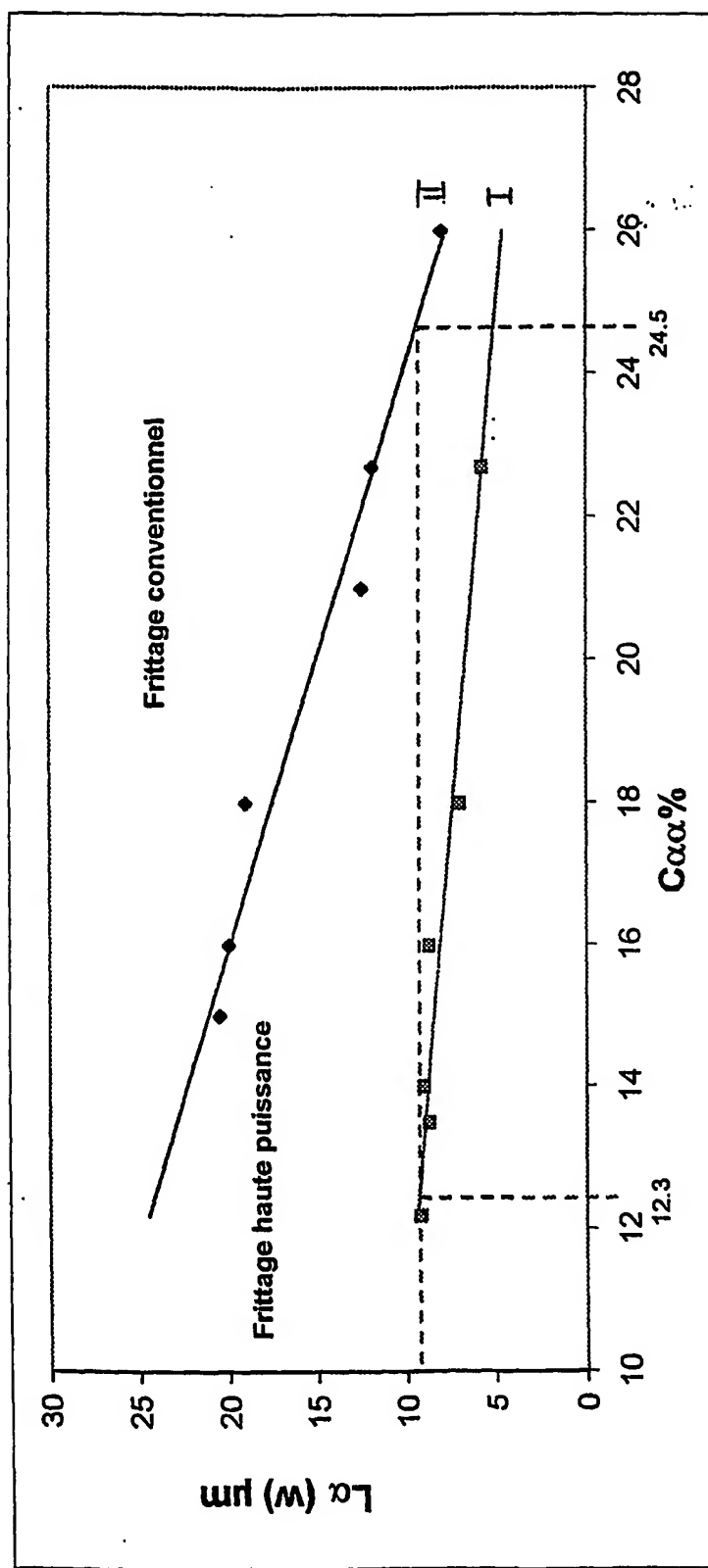


FIG.15

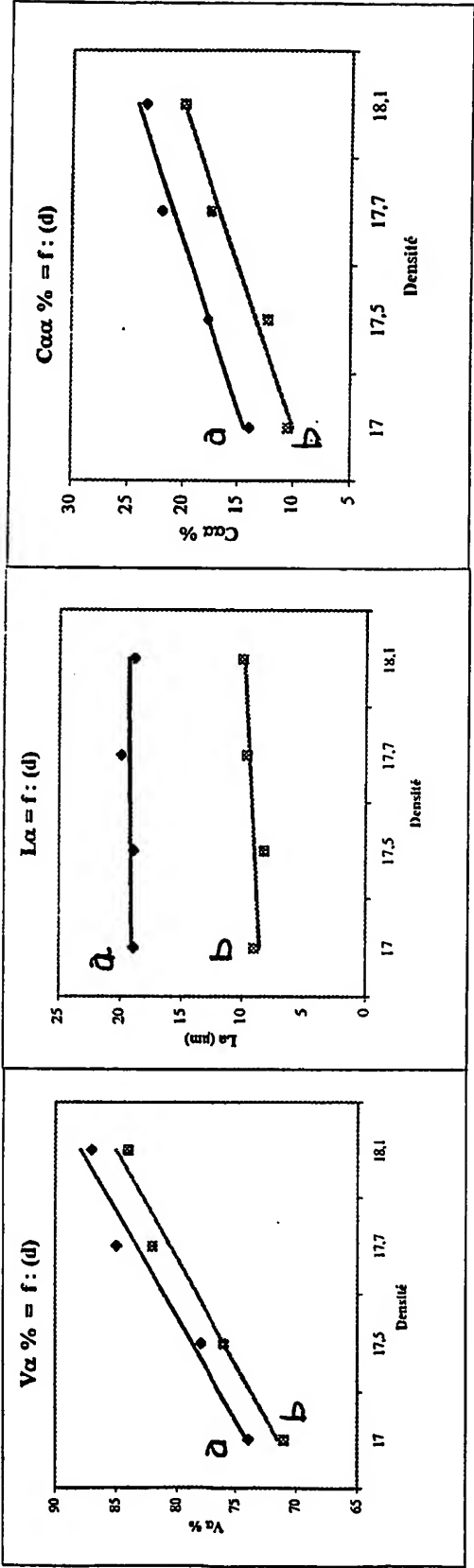


Fig.16

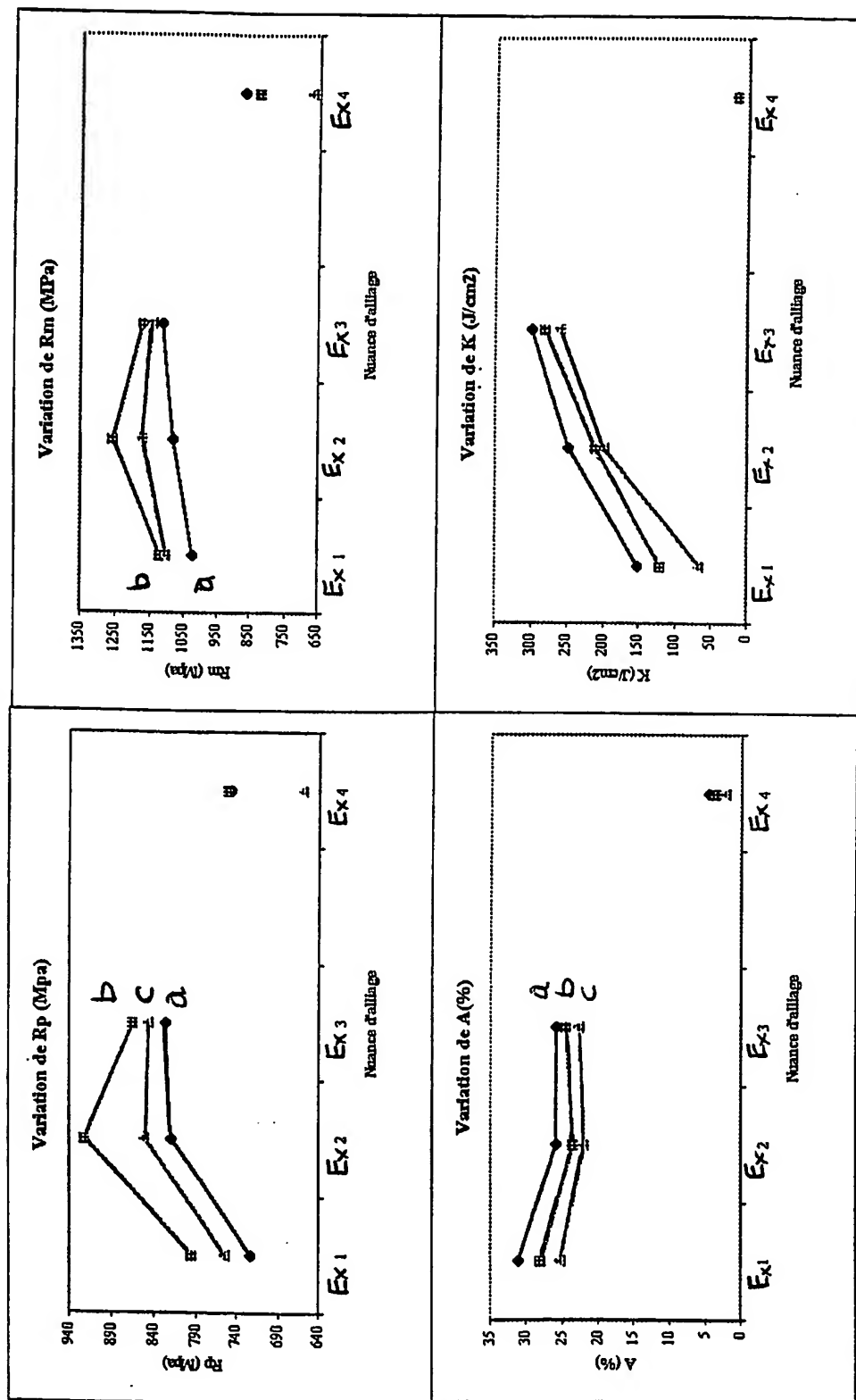
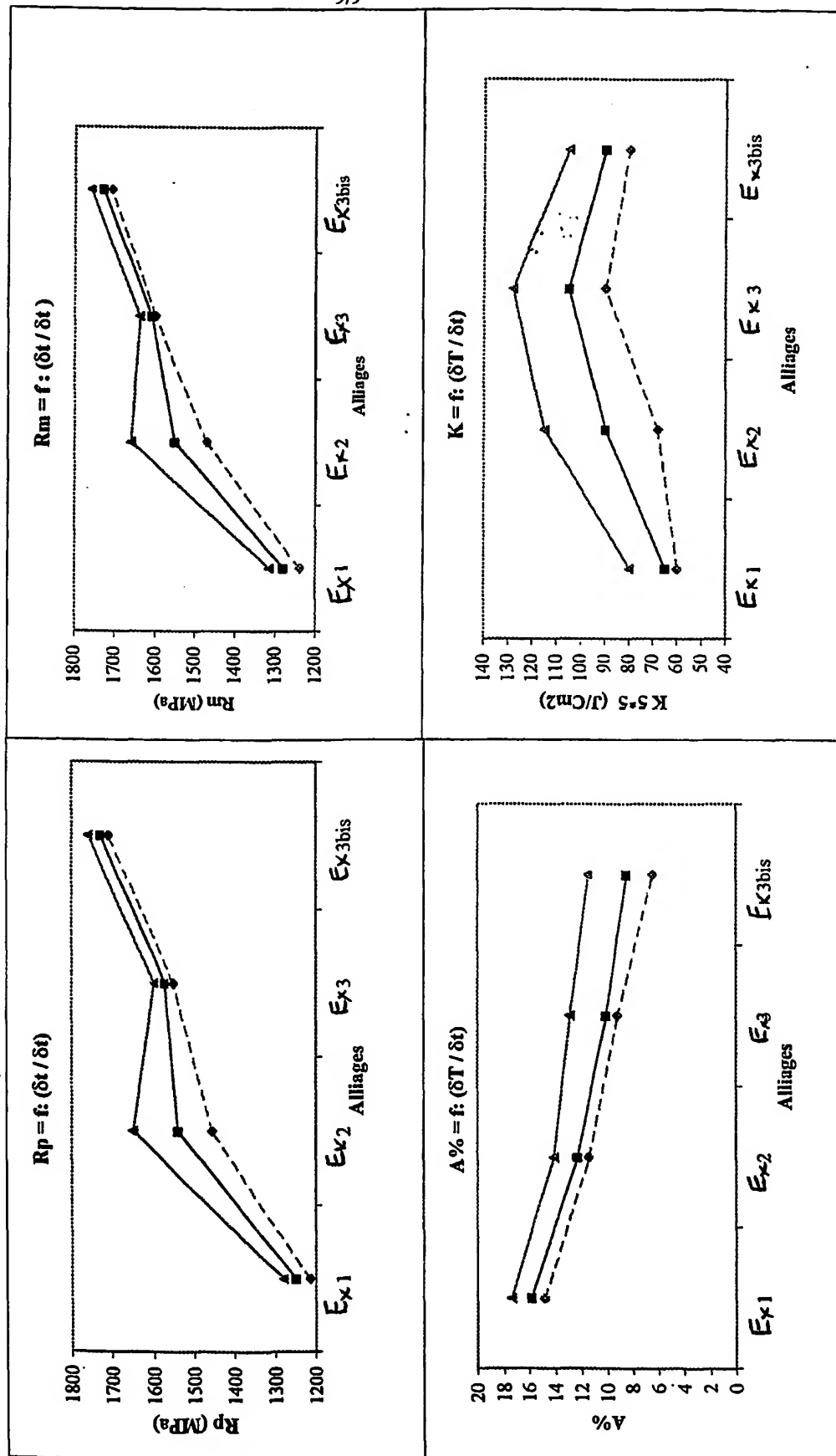


FIG.17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/03229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22C1/04 B22F3/10 C22C27/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22C B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5 821 441 A (KAWAMURA TOSHIO) 13 October 1998 (1998-10-13) claims 1-19 column 6, line 1 -column 13, line 35 ---	1-4, 7, 8, 10 5, 6, 9
X A	US 4 938 799 A (NICOLAS GUY) 3 July 1990 (1990-07-03) claims 1-3 column 1, line 1 -column 4, line 52 ---	1, 2, 7, 8, 10 3-6, 9
X A	EP 0 323 628 A (GTE PROD CORP) 12 July 1989 (1989-07-12) claims 1-6 page 1, line 1 -page 4, line 20 --- -/--	1, 2, 7-10 3-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

14 February 2003

Date of mailing of the International search report

21/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassi, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/03229

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4 698 096 A (SCHMIDBERGER RAINER ET AL) 6 October 1987 (1987-10-06) claims 1-13 column 1, line 1 -column 4, line 19 ----	1,2,7-9 3-6,10
X A	US 5 760 378 A (CHRISTIAN WENDELL L ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) claims 1-20 column 3, line 15 -column 5, line 46 ----	1,2,7-10 3-6
X A	US 3 888 636 A (ZALESKI FRANK I ET AL) 10 June 1975 (1975-06-10) claims 1,2 column 1, line 1 -column 2, line 64 ----	1,2,7-10 3-6
X A	US 4 801 330 A (BOSE ANIMESH ET AL) 31 January 1989 (1989-01-31) claims 1-5 column 1, line 1 -column 6, line 26 ----	1,2,7-10 3-6
X A A	EP 0 355 181 A (GTE PROD CORP) 28 February 1990 (1990-02-28) claims 1-8 column 1, line 1 -column 4, line 40 ----	1,2,7-9 3-6,10
X A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 421 (C-0878), 25 October 1991 (1991-10-25) -& JP 03 173727 A (NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD), 29 July 1991 (1991-07-29) abstract -----	1,2,7,10 3-6,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03229

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5821441	A	13-10-1998	JP 2957424 B2	04-10-1999
			JP 7150285 A	13-06-1995
			JP 9067636 A	11-03-1997
			CN 1107185 A ,B	23-08-1995
US 4938799	A	03-07-1990	FR 2622209 A1	28-04-1989
			AT 73174 T	15-03-1992
			AU 606759 B2	14-02-1991
			AU 2408888 A	27-04-1989
			BR 8805467 A	04-07-1989
			CA 1340011 A1	25-08-1998
			CN 1033651 A ,B	05-07-1989
			DE 3868843 D1	09-04-1992
			DK 587288 A	24-04-1989
			EG 19412 A	31-01-1995
			EP 0313484 A1	26-04-1989
			ES 2032336 T3	01-02-1993
			GR 3003967 T3	16-03-1993
			HR 920434 A1	31-08-1995
			IL 88062 A	06-09-1992
			IN 171726 A1	19-12-1992
			JP 1142048 A	02-06-1989
			JP 1777972 C	28-07-1993
			JP 4068371 B	02-11-1992
			KR 9508693 B1	04-08-1995
			PT 88821 B	29-01-1993
			SG 73092 G	02-10-1992
			US 4960563 A	02-10-1990
			YU 197388 A1	31-08-1990
			ZA 8807893 A	26-07-1989
EP 0323628	A	12-07-1989	US 4885031 A	05-12-1989
			AT 79414 T	15-08-1992
			DE 3873724 D1	17-09-1992
			DE 3873724 T2	28-01-1993
			EP 0323628 A1	12-07-1989
			US 4986961 A	22-01-1991
US 4698096	A	06-10-1987	DE 3438547 A1	30-04-1986
			AT 36481 T	15-09-1988
			DE 3564391 D1	22-09-1988
			EP 0183017 A1	04-06-1986
			JP 61104002 A	22-05-1986
US 5760378	A	02-06-1998	NONE	
US 3888636	A	10-06-1975	NONE	
US 4801330	A	31-01-1989	US 4851042 A	25-07-1989
EP 0355181	A	28-02-1990	EP 0355181 A1	28-02-1990
JP 03173727	A	29-07-1991	JP 2005131 C	11-01-1996
			JP 7023516 B	15-03-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/03229

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C22C1/04 B22F3/10 C22C27/04		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C22C B22F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	US 5 821 441 A (KAWAMURA TOSHIO) 13 octobre 1998 (1998-10-13) revendications 1-19 colonne 6, ligne 1 -colonne 13, ligne 35 ---	1-4,7,8, 10 5,6,9
X A	US 4 938 799 A (NICOLAS GUY) 3 juillet 1990 (1990-07-03) revendications 1-3 colonne 1, ligne 1 -colonne 4, ligne 52 ---	1,2,7,8, 10 3-6,9
X A	EP 0 323 628 A (GTE PROD CORP) 12 juillet 1989 (1989-07-12) revendications 1-6 page 1, ligne 1 -page 4, ligne 20 ---	1,2,7-10 3-6
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14 février 2003</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">21/02/2003</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Vlassi, E</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 02/03229

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	US 4 698 096 A (SCHMIDBERGER RAINER ET AL) 6 octobre 1987 (1987-10-06) revendications 1-13 colonne 1, ligne 1 - colonne 4, ligne 19 ---	1,2,7-9 3-6,10
X A	US 5 760 378 A (CHRISTIAN WENDELL L ET AL) 2 juin 1998 (1998-06-02) revendications 1-20 colonne 3, ligne 15 - colonne 5, ligne 46 ---	1,2,7-10 3-6
X A	US 3 888 636 A (ZALESKI FRANK I ET AL) 10 juin 1975 (1975-06-10) revendications 1,2 colonne 1, ligne 1 - colonne 2, ligne 64 ---	1,2,7-10 3-6
X A	US 4 801 330 A (BOSE ANIMESH ET AL) 31 janvier 1989 (1989-01-31) revendications 1-5 colonne 1, ligne 1 - colonne 6, ligne 26 ---	1,2,7-10 3-6
X A A	EP 0 355 181 A (GTE PROD CORP) 28 février 1990 (1990-02-28) revendications 1-8 colonne 1, ligne 1 - colonne 4, ligne 40 ---	1,2,7-9 3-6,10
X A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 421 (C-0878), 25 octobre 1991 (1991-10-25) -& JP 03 173727 A (NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD), 29 juillet 1991 (1991-07-29) abrégé -----	1,2,7,10 3-6,8,9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/03229

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5821441	A	13-10-1998	JP 2957424 B2	04-10-1999
			JP 7150285 A	13-06-1995
			JP 9067636 A	11-03-1997
			CN 1107185 A , B	23-08-1995
US 4938799	A	03-07-1990	FR 2622209 A1	28-04-1989
			AT 73174 T	15-03-1992
			AU 606759 B2	14-02-1991
			AU 2408888 A	27-04-1989
			BR 8805467 A	04-07-1989
			CA 1340011 A1	25-08-1998
			CN 1033651 A , B	05-07-1989
			DE 3868843 D1	09-04-1992
			DK 587288 A	24-04-1989
			EG 19412 A	31-01-1995
			EP 0313484 A1	26-04-1989
			ES 2032336 T3	01-02-1993
			GR 3003967 T3	16-03-1993
			HR 920434 A1	31-08-1995
			IL 88062 A	06-09-1992
			IN 171726 A1	19-12-1992
			JP 1142048 A	02-06-1989
			JP 1777972 C	28-07-1993
			JP 4068371 B	02-11-1992
			KR 9508693 B1	04-08-1995
			PT 88821 B	29-01-1993
			SG 73092 G	02-10-1992
			US 4960563 A	02-10-1990
			YU 197388 A1	31-08-1990
			ZA 8807893 A	26-07-1989
EP 0323628	A	12-07-1989	US 4885031 A	05-12-1989
			AT 79414 T	15-08-1992
			DE 3873724 D1	17-09-1992
			DE 3873724 T2	28-01-1993
			EP 0323628 A1	12-07-1989
			US 4986961 A	22-01-1991
US 4698096	A	06-10-1987	DE 3438547 A1	30-04-1986
			AT 36481 T	15-09-1988
			DE 3564391 D1	22-09-1988
			EP 0183017 A1	04-06-1986
			JP 61104002 A	22-05-1986
US 5760378	A	02-06-1998	AUCUN	
US 3888636	A	10-06-1975	AUCUN	
US 4801330	A	31-01-1989	US 4851042 A	25-07-1989
EP 0355181	A	28-02-1990	EP 0355181 A1	28-02-1990
JP 03173727	A	29-07-1991	JP 2005131 C	11-01-1996
			JP 7023516 B	15-03-1995